

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082697 A1

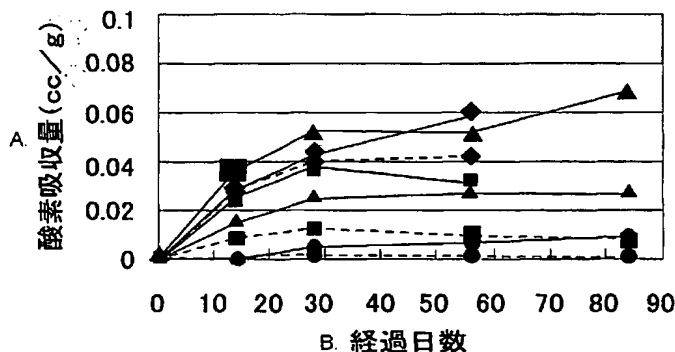
- (51) 国際特許分類: B65D 65/02, 81/24, 1/00, 23/02  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03942  
(22) 国際出願日: 2003年3月28日 (28.03.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-90094 2002年3月28日 (28.03.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社吉野工業所 (YOSHINO KOGYOSHO CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒136-8531 東京都江東区大島3丁目2番6号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児島 直行 (KOJIMA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台310 株式会社吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 園城寺 太郎 (ENJOJI, Taro) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台310 株式会社吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 山崎 浩久 (YAMAZAKI, Hirohisa) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台310 株式会社吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 今井 利男 (IMAI, Toshio) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台310 株式会社吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 古塩 秀一 (KOSHIO, Syuichi) [JP/JP]; 〒270-2297 千葉県松戸市稔台310 株式会社吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 渡辺 一豊 (WATANABE, Kazutoyo); 〒164-0001 東京都中野区中野2丁目25番8号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CONTAINER PREPARED FROM POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN

(54) 発明の名称: ポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器



(57) Abstract: A container prepared from a PET resin, having oxygen trapping functions imparted thereto and having oxygen barrier properties enhanced, wherein the oxygen trapping and oxygen barrier properties have been enhanced by exposure to radiation after molding, wherein ingredients such as a metal complex are not added to the resin, and wherein effective oxygen trapping functions can be imparted to even a container of PET resin single layer.

(57) 要約: 成形後の放射線照射により酸素捕捉性および酸素バリア性が向上させ、樹脂に金属錯体等の成分を添加させることなく、またPET樹脂単層の容器にても可能に、効果的な酸素捕捉機能を付与し、酸素の捕捉機能を付与され、酸素バリア性が向上したPET系樹脂製容器を提供する。

A...OXYGEN ABSORPTION LEVEL (CC/G)  
B...PASSAGE OF TIME, DAYS  
C...BEFORE EXPOSURE TO RADIATION

WO 03/082697 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器

## 5 技術分野

本発明は、放射線照射により、酸素を捕捉できる機能を有し、酸素バリア性が向上したポリエチレンテレフタレート（以下、PETと記す。）系樹脂製容器に関する。

## 10 背景技術

従来、PET系樹脂製の容器は、その成形性の良さ、透明性、耐薬品性、耐熱性、機械的強度等の優れた性質により、食料品、飲料、薬品等の用途に多く用いられており、またビール、果汁飲料、お茶、コーヒー、タレ類等の酸素との接触を嫌う内容物を収納する容器としても用いられている。

15

PET系樹脂単体では、その酸素バリア性が不足する場合には、たとえばエチレンビニルアルコール共重合体、ナイロン樹脂等の酸素バリア性樹脂をブレンドしたり、積層して使用される。

20

また、上記のように酸素バリア性樹脂を積層して用いた場合にも、内容物の充填後の容器内の内容物の上部に存在する気体中の酸素は除去できないので、これによる内容物の酸化は避けられず、内容物と酸素との接触を確実に防止することはできなかったが、このような問題に対応する方法として、特開平1-278344号公報には、酸素バリア性樹脂に遷移金属錯体を配合した樹脂組成物で中間層を形成、この中間層によ

り酸素を捕捉することができるプラスチック多層容器が記載されている。

しかしながら、上記特開平 1-278344 号公報で示された方法では、酸素バリア性樹脂に金属錯体を混合する工程の生産コストが高いこと、成形性が悪くなる等の問題、また直接内容物が接触する部分には、  
5 金属錯体が溶出するため使用することができず多層容器とする必要があること、また酸素捕捉機能を有す層を内層に用いることができないので、容器内の酸素を充分捕捉できないという問題がある。

そこで、本発明は上記した従来技術における問題点を解消すべく創案されたもので、樹脂に金属錯体等の成分を添加することなく、また P E  
10 T 系樹脂単層の容器にても可能に、効果的な酸素捕捉機能を付与することを課題とし、もって酸素の捕捉機能を付与され、また酸素バリア性が向上した P E T 系樹脂製容器を提供することにある。

#### 発明の開示

15 上記課題を解決する本発明のうち、請求項 1 記載の発明の手段は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂からなり、成形後の放射線照射により、酸素捕捉性および酸素バリア性が向上された容器であること、にある。

本発明に使用する P E T 系樹脂には主として P E T 樹脂が使用されるが、P E T 樹脂の本質が損なわれない限り、エチレンテレフタレート単位を主体として、他のポリエステル単位を含む共重合ポリエステルも使用でき、共重合ポリエステル形成用の成分としては、たとえばイソフタル酸、ナフタレン 2, 6 ジカルボン酸、アジピン酸等のジカルボン酸成分、プロピレングリコール、1, 4 ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ジ  
20 エチレングリコール等のグリコール成分を挙げることができる。

また、P E T 系樹脂の本質が損なわれない範囲で、他の樹脂をブレン

ドしたものを使用することができる、たとえば耐熱性、耐薬品性を向上させるためにポリエチレンナフタレート（PEN）樹脂をブレンドしたり、耐熱性、ガスバリア性を向上させるためにナイロン系樹脂をブレンドして使用することができる。

- 5        また、PET系樹脂製容器の本質的な性質が損なわれない範囲で、たとえばガスバリア性を有する樹脂等を積層して使用することことができる。

- またPET系樹脂として非晶性のPET系樹脂も使用することができる。この非晶性のPET系樹脂は、示差熱走査型熱量計（DSC）で測定した融解温度（ $T_m$ ）測定において、融解ピークの存在しないもので、  
10        たとえばPETにグリコール成分としてシクロヘキサンジメタノールを共重合したイーストマンケミカル社製PETGがある。

      放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、中性子線、電子線等を使用することができる。

- 15        放射線の照射によりPET系樹脂内にラジカルが発生し、このラジカルは樹脂内に溶存する酸素と反応し、この結果として酸素捕捉機能が發揮されるようになる。

- 上記酸素捕捉機能により、容器の外部から容器に溶解し内部に向かって透過する酸素が捕捉されるので、この酸素捕捉機能が維持される期間、  
20        その分、容器外部から内部への酸素の透過が抑えられ、容器の酸素バリア性を未照射の容器に比較して向上させることができる。

- 一方、この酸素捕捉機能を得るために、金属錯体、さらには酸化触媒、酸化開始剤等の物質を添加させる必要がないので、酸素捕捉機能を有した層を内容物に直接接触させることができ、内容物を充填、密封後も容器の内部の内容物の上部の空气中に存在する酸素、および内容物自体に  
25        溶解した酸素が、樹脂内壁に溶解し、そこでラジカルと反応するため、

容器内部の酸素を短期間に効果的に減少させることができる。

請求項 2 記載の発明の手段は、請求項 1 の発明において、P E T 系樹脂からなる単層とすることにある。

5 請求項 2 記載の上記構成により、通常の単層 P E T 系樹脂容器においても、金属錯体、酸化触媒、酸化開始剤等の物質をなんら添加することなく、容器を成形後、放射線を照射することにより、酸素捕捉機能を付与することができ、また少なくともこの酸素捕捉機能が維持される期間、酸素バリア性を向上させることができる。

10 請求項 3 記載の発明の手段は、請求項 1 の発明において、少なくとも P E T 系樹脂から形成される内層と外層を有すること、にある。

たとえば、ガスバリア性を高くする目的で、ガスバリア性樹脂の中間層を有する多層の容器を使用するが、請求項 3 記載の上記構成により、内層および外層を P E T 樹脂から形成するので、P E T 系樹脂の有する、成形性、透明性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度等の優れた性質を保持  
15 することが可能となる。

請求項 4 記載の発明は、請求項 1、2 または 3 記載の発明において、酸素バリア性樹脂を 1. 0 ~ 3 0 重量% ブレンドした、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を使用すること、にある。

20 酸素バリア性樹脂としてはたとえば、ナイロン 6、ナイロン 6 6、キシリレン基含有ポリアミド等のナイロン系樹脂、エチレンビニルアルコール重合体、等公知の任意のものをを用いることができる。

請求項 4 記載の上記構成により、酸素バリア性を有する樹脂をブレンドした P E T 系樹脂を使用することにより、外部からの酸素の進入を、たとえば P E T 樹脂単独のものに比較して低く抑えることができるので、  
25 放射線の照射により発生したラジカルが外部から浸入してきた酸素によって消失させられる機会が少なくなり、酸素捕捉機能がより長期間持続

し、酸素バリア性がより長期間向上した状態で維持される。

また、ブレンドする酸素バリア性樹脂が比較的少量であるので、ほとんどの酸素バリア性樹脂が、容器の外表面あるいは内表面には露出せず、層の内部に分散した状態となっており、容器の外部および内部の酸素と  
5 直接接触することがなく、その分、分散した酸素バリア性樹脂の酸素捕捉機能は長期間維持され、このことから、酸素バリア性の向上した状態をより長期間維持することができる。

また、通常、酸素バリア性樹脂は、2重結合、カルボニル基等の何らかの活性基を有し、多くの場合放射線の照射により、ラジカルが発生もし易くその分、容器の酸素捕捉機能自体も向上させることができる。  
10

ここで、酸素バリア性樹脂のブレンド量は1～30重量%とする必要があり、1%未満では酸素捕捉機能の向上効果が小さく、また30%を超えると、PET系樹脂の有する本来の成形性、透明性、機械的強度等の性質が失われる。

15 請求項5記載の発明の手段は、請求項4記載の発明において、酸素バリア性樹脂が、ポリキシリレンジアミンアジパミド（MXD6ナイロン）樹脂であること、にある。

請求項5記載の上記構成により、MXD6ナイロン樹脂は酸素バリア性に優れ、主鎖にキシリデン基を有するため、元来酸素吸収能が大きく、  
20 さらに放射線の照射によりラジカルが発生し易い樹脂であるので、PET系樹脂にブレンドすることにより酸素捕捉機能を十分発揮させることができる。

請求項6記載の発明の手段は、請求項1、2、3、4または5記載の発明において、放射線を20kGy以上照射すること、にある。

25 20kGy以上の放射線の照射量において、酸素バリア性の向上に関して顕著な効果を得ることができる。なお照射量を大きくしていくと、

酸素捕捉機能は向上するが、一方で、着色が発生する場合があるので、使用する樹脂の着色性、容器の使用目的、必要性によって、適宜その照射量の上限を決めることができる。

請求項 7 記載の発明の手段は、請求項 1、3、4 または 5 記載の発明  
5 において、少なくとも、酸素バリヤ性樹脂からなる中間層を有すること、にある。

請求項 7 記載の上記構成では、酸素バリヤ性を有した中間層により、酸素バリヤ性は大幅に向上し、そのため外部からの酸素の浸入を飛躍的に低く抑えることができ、その分、放射線の照射により発生したラジカルが外部から浸入してきた酸素によって消失させられる機会が大幅に少  
10 なくなるので、比較的少量の照射量でも、酸素捕捉機能が長期間持続し、酸素バリヤ性がより長期間向上した状態で維持される。

また、酸素バリヤ性樹脂からなる中間層は、容器の外部あるいは内部の酸素と直接接触することがなく、その分、酸素バリヤ性樹脂層の酸素  
15 捕捉機能は長期間維持され、このことから、酸素バリヤ性の向上した状態をより長期間維持することができる。

請求項 8 記載の発明の手段は、請求項 7 記載の発明において、酸素バリヤ性樹脂が、ポリキシリレンジアミンアジパミド（MXD 6 ナイロン）樹脂であること、にある。

MXD 6 ナイロン樹脂は酸素バリヤ性に優れ、主鎖にキシリレン基を有するため、放射線の照射によりラジカルが発生し易い樹脂であるので、PET 系樹脂に積層することにより酸素捕捉機能を十分発揮させること  
20 ができる。

また、PET 樹脂とのブレンドも容易に実施することができ、多層容器の成形も容易に実施することができるため、容器の生産性も高く維持  
25 することが可能である。



請求項 9 記載の発明の手段は、請求項 7 または 8 記載の発明において、放射線を 6 k G y 以上照射すること、にある。

酸素バリア性樹脂を積層した壺体では、酸素捕捉機能が、効果的に発揮されるので、6 k G y という少量の照射量においても、酸素バリア性の向上効果が発揮される。

請求項 10 記載の発明の手段は、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の発明において、放射線を電子線とすること、にある。

電子線照射装置としては公知のものを使用することができ、工業的に比較的容易に使用することができる。

10

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、P E T 樹脂および M X D 6 ナイロン樹脂の電子線照射後の酸素吸収量の経時変化を示すグラフである。

図 2 は、本発明の P E T 系樹脂製容器の第 1 実施例～第 3 実施例の酸素透過速度の経時変化を示すグラフである。

15

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は P E T 系樹脂製容器の外側から放射線を照射して、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルによって酸素捕捉機能を付与し、また酸素バリア性を向上させるものであるが、以下本発明の具体的な構成、作用効果を事例に基づいて説明する。

20

まず、放射線の照射による酸素捕捉機能の向上について P E T 系樹脂として P E T 樹脂、酸素バリア性樹脂として M X D 6 ナイロン（東洋紡績社製 T-600）樹脂を用いて測定した結果を表 1 に示す。

25

・測定方法 電子線照射装置を用いて、電子線を 20、100、1000 k G y 照射した各樹脂を、50 m l のサンプル瓶に P E T 樹脂は 5

0 g、MXD 6 ナイロン樹脂は45 g のペレットを封入し、22℃で保持、瓶中の空気の酸素濃度を経時的に測定、樹脂1 g 当たりの酸素吸収量 (cc/g) として示す。表1には56日後の測定値を示し、また未照射品のについても併せて示す。

5 表1

酸素吸収量(cc/g)				
	未照射	20kGy	100kGy	1000kGy
PET	0.0018	0.0090	0.0282	0.0421
MXD6	0.0067	0.0306	0.0514	0.0596

また図1には酸素吸収量の経時変化をグラフにして示した。

表1から、MXD 6 ナイロン樹脂は電子線照射によりPET樹脂よりも大きな酸素吸収能を有すること、両樹脂とも金属錯体、さらには酸化触媒、酸化開始剤等の物質を添加したり、樹脂を変性したりすることなく電子線の照射のみにより酸素吸収量が大きく向上していることが分かる。

また図1から、PET樹脂の未照射品、20、100、1000kGy照射品およびMXD 6 ナイロン樹脂の未照射品、20kGy照射品では略30日程度まで酸素の吸収機能が維持され、MXD 6 ナイロン樹脂の100、1000照射品では50日以降も酸素の吸収が継続していることが分かる。

次に、容器を用いた実施例で説明をする。実施例1は2軸延伸ブロー成形法により得られたPET樹脂製の壘体を、実施例2は、予め、2軸押出機でPET樹脂にMDX 6 ナイロン樹脂を4重量%ブレンドし、このブレンド物を2軸延伸ブロー成形することにより得られた壘体を、実施例3は、(内層) PET樹脂/MXD 6 ナイロン樹脂/PET樹脂

(外層)の2軸延伸ブロー成形法によって得られた多層の壘体を、それぞれ、回転照射治具に固定、回転させながら自体公知の電子線照射装置を用いて、電子線を照射したものである。なお実施例3において積層したMXD6ナイロン樹脂の割合は5重量%である。

- 5 照射後の各壘体の、酸素ガスの透過量を経時的に測定、表2は一定日数経過後の測定値を示たものであり、また図2はその経時変化を表すグラフである。

・試験条件

- 1) 壘体；容量300ml、胴部の平均肉厚構成0.35mm  
 10 2) 透過量の測定方法； 測定装置 モコン社製、OX-TRAN、22℃-55%RH、単位はcc/(day・bottle)

表2

酸素透過量(cc/(day・bottle))						
		経過日数	電子線照射量			
			未照射	20kGy	100kGy	1000kGy
実施例1	PET単体	20日後	0.021	0.021	0.019	0.020
実施例2	MXD6 プレント	40日後	0.013	0.012	0.012	0.0032
実施例3	MXD6 積層	40日後	0.004	-	0.0008	-

- 図2より、実施例1のPET樹脂単層の壘体において、試験初期では、  
 15 照射量が大きいくほど、酸素透過量が小さく、略20日程度でほぼ飽和して、未照射の壘体とほぼ同等となる。このことは表1におけるPET樹脂の酸素吸収量の経時変化と対応しており、初期においては酸素の吸収によって酸素の透過量が小さくなっていると推定される。

- このように、PET樹脂単層の壘体においても容器内部および外部の  
 20 酸素を捕捉する効果が発揮され、略20日程度の期間においては、酸素透過量をかなり低めに抑えることができるので、シェルフライフが比較

的短い用途においては、有効に使用することができる。

また、実施例2のMXD6ナイロン樹脂をブレンドした壘体は、そのブレンドの効果により未照射のものについてもPET単体に比較してかなり低い酸素透過量を示すが、図2からも分かるように、電子線の照射により、さらに低い値を示し、1000kGy照射したものについては、  
5 図2からも分かるように、その効果が50日経過した時点においても充分発揮されている。このことは、図1に示された酸素吸収量の経時変化からも充分理解できる結果である。

また、実施例3のMXD6ナイロン樹脂を積層した壘体は、その積層  
10 効果により、未照射のものでPET樹脂単層品に比較して略1/5の酸素透過量となる、また電子線の照射により、図2からも分かるように、6kGyの小さな照射によっても、略10日程度酸素バリア性が向上しており、また100kGyの照射により50日経過した時点でもさらに未照射品の略1/2の低い透過量が維持されている。電子線照射より、  
15 MXD6ナイロン樹脂の酸素吸収能が大きく向上したことと共に、MXD6ナイロン樹脂層が壘体の外部から浸入する酸素の大きなバリアとなっているので、このように小さな照射量で長期間その効果が持続すると考えられる。

以上のように、金属錯体、酸化触媒、酸化開始剤等の添加なしに、単  
20 にPET系樹脂容器に電子線を照射することにより、酸素の捕捉機能が付与され、さらに酸素バリア性に大きな向上が見られることが分かった、この酸素バリア性の向上の持続期間は、PET系樹脂単層か、酸素バリア性樹脂のブレンド物か、積層体とするかによって異なるが、用途によって決まってくるシェルフライフ等の使用目的を考えて、これらのうち  
25 から適宜選択して使用することができる。

なお、実施例3では、(内層)PET樹脂/MXD6ナイロン樹脂/

P E T樹脂（外層）の多層壘体を取り上げて説明したが、多層容器の層構成はこの実施例に限定されるものでなくたとえば、実施例 3 において P E T樹脂とMXD 6ナイロン樹脂を接着する接着層を有する容器、P E T樹脂にMXD 6ナイロン樹脂を少量ブレンドした層を中間層に有するものであっても良く、P E T系樹脂製容器の本質を損なわない範囲であれば目的に応じて各種の層を組み合わせ使用することができ、また酸素バリア性樹脂の選択も、実施例 2，3 で取り上げたMXD 6ナイロン樹脂に限定されるものでもない。

## 10 発明の効果

本発明は、上記した構成となっているので、以下に示す効果を奏する。

請求項 1 の発明にあつては、単に放射線の照射により P E T系樹脂内にラジカルが発生し、酸素捕捉機能が付与されるので、この酸素捕捉機能が維持される期間、容器外部から内部への酸素の透過が抑えられ、容器の酸素バリア性を未照射の壘体に比較して向上させることができる。

また、特に金属錯体、酸化触媒、酸化開始剤等を添加する必要がなく、内容物に直接接触させることができ、容器内に存在する酸素を、短期間に効果的に減少させることができる。

請求項 2 の発明にあつては、通常の単層の P E T系樹脂容器においても、たとえば金属錯体、酸化触媒、酸化開始剤等を添加することなく、単に放射線を照射することにより、酸素捕捉機能を付与し、酸素バリア性を向上させることができ幅広い用途に対応することができる。

請求項 3 の発明にあつては、内層および外層を P E T系樹脂から形成するので、P E T系樹脂の有する、成形性、透明性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度等の優れた性質を保持した容器とすることができる。

請求項 4 の発明にあつては、酸素バリア性を有する樹脂を少量ブレン

ドしたPET系樹脂を使用することにより、外部からの酸素の透過を低く抑えることができるので、放射線の照射により発生したラジカルが消失する機会が少なくなり、酸素捕捉機能がより長期間持続し、酸素バリア性がより長期間向上した状態で維持される。

- 5        また、通常、酸素バリア性樹脂は、多くの場合放射線の照射によりラジカルの発生がし易く、酸素バリア性樹脂自体の酸素捕捉機能が向上するので、その分さらに、容器の酸素捕捉機能を向上させ、酸素バリア性を向上させることができる。

- 10        請求項5の発明にあつては、MXD6ナイロン樹脂は酸素バリア性に優れ、主鎖にキシリレン基を有するため、放射線の照射によりラジカルが発生し易い樹脂であるので、PET系樹脂にブレンドすることにより酸素捕捉機能を十分発揮させることができる。

請求項6の発明においては、放射線の照射量を20kGy以上とすることにより、酸素バリア性を大きく向上させることができる。

- 15        請求項7の発明にあつては、酸素バリア性樹脂からなる中間層を有すること、により、酸素バリア性は大幅に向上し、そのため外部からの酸素の浸入を飛躍的に低く抑えることができ、その分、放射線の照射により発生したラジカルが外部から浸入してきた酸素によって消失させられる機会が大幅に少なくなるので、比較的少量の照射量でも、酸素捕捉機能  
20        が長期間持続し、酸素バリア性がより長期間向上した状態で維持することができる。

- 25        また、酸素バリア性樹脂からなる中間層は、容器の外部あるいは内部の酸素と直接接触することがなく、その分、酸素バリア性樹脂層の酸素捕捉機能は長期間維持され、このことから、酸素バリア性の向上した状態をより長期間維持することができる。

請求項8の発明にあつては、MXD6ナイロン樹脂は酸素バリア性に

優れ、主鎖にキシリレン基を有するため、放射線の照射によりラジカルが発生し易い樹脂であるので、PET系樹脂に積層することにより酸素捕捉機能を十分発揮させることができる。

- 5 また、PET樹脂とのブレンドも容易に実施することができ、また多層容器の成形も容易に実施することができるため、生産性の高い容器となる。

請求項9の発明にあつては、酸素バリア性樹脂を積層した壘体では、酸素捕捉機能が、効果的に発揮されるので、6 kGyという少量の照射量においても、酸素バリア性の向上効果が発揮される。

- 10 請求項10の発明にあつては、電子線照射装置としては公知のものを使用することができ、工業的に容易に使用することができる。

## 請求の範囲

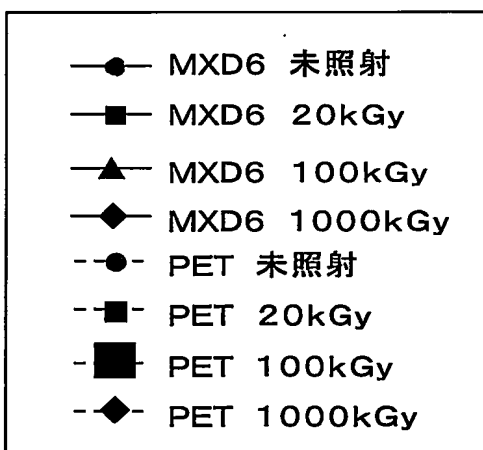
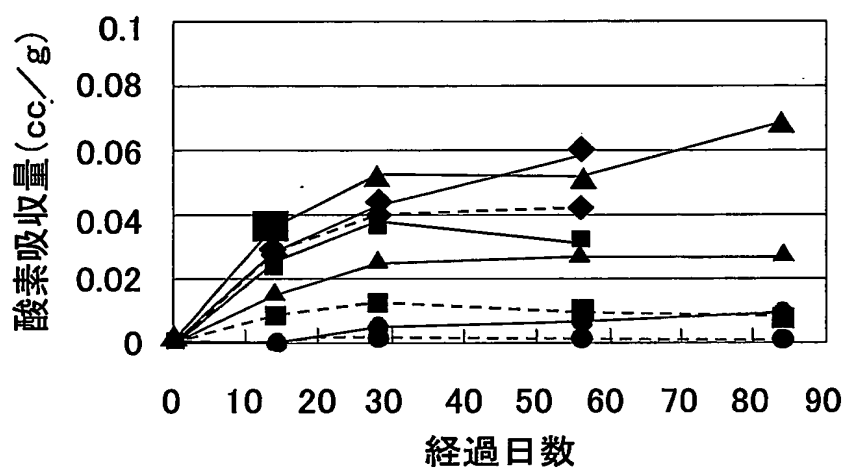
1. ポリエチレンテレフタレート系樹脂からなり、成形後の放射線照射  
5 により、酸素捕捉性および酸素バリア性が向上された、ポリエチレンテ  
レフタレート系樹脂製容器。
2. ポリエチレンテレフタレート系樹脂からなる単層である、請求項 1  
記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器。
3. 少なくとも PET 系樹脂から形成される内層と外層を有する、請求  
10 項 1 記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器。
4. 酸素バリア性樹脂を 1.0～30 重量%ブレンドした、ポリエチレ  
ンテレフタレート系樹脂を使用した、請求項 1、2 または 3 記載のポリ  
エチレンテレフタレート系樹脂製容器。
5. 酸素バリア性樹脂が、ポリキシリレンジアミンアジパミド (MXD  
15 6 ナイロン) 樹脂である、請求項 4 記載のポリエチレンテレフタレート  
系樹脂製容器。
6. 放射線を 20 kGy 以上照射した、請求項 1、2、3、4 または 5  
記載の、ポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器。
7. 少なくとも、酸素バリア性樹脂からなる中間層を有する、請求項 1、  
20 3、4 または 5 記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器。
8. 酸素バリア性樹脂が、ポリキシリレンジアミンアジパミド (MXD  
6 ナイロン) 樹脂である、請求項 7 記載のポリエチレンテレフタレート  
系樹脂製容器。
9. 放射線を 6 kGy 以上照射した、請求項 7 または 8 記載の、ポリエ  
25 チレンテレフタレート系樹脂製容器。
10. 放射線を電子線とした、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8



または9記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂製容器。

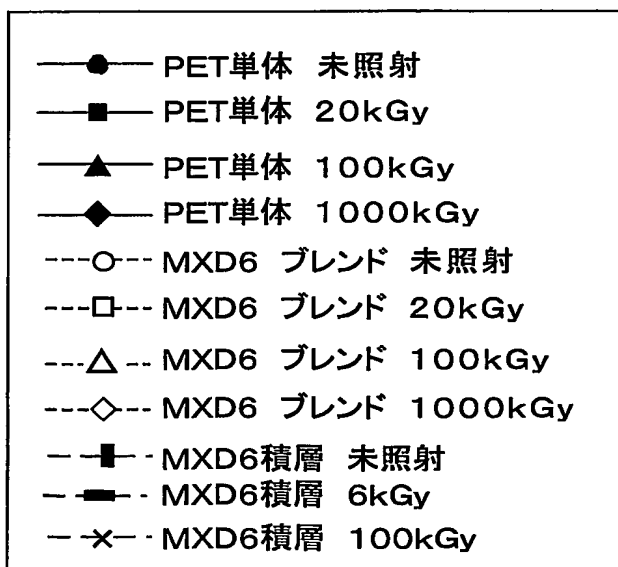
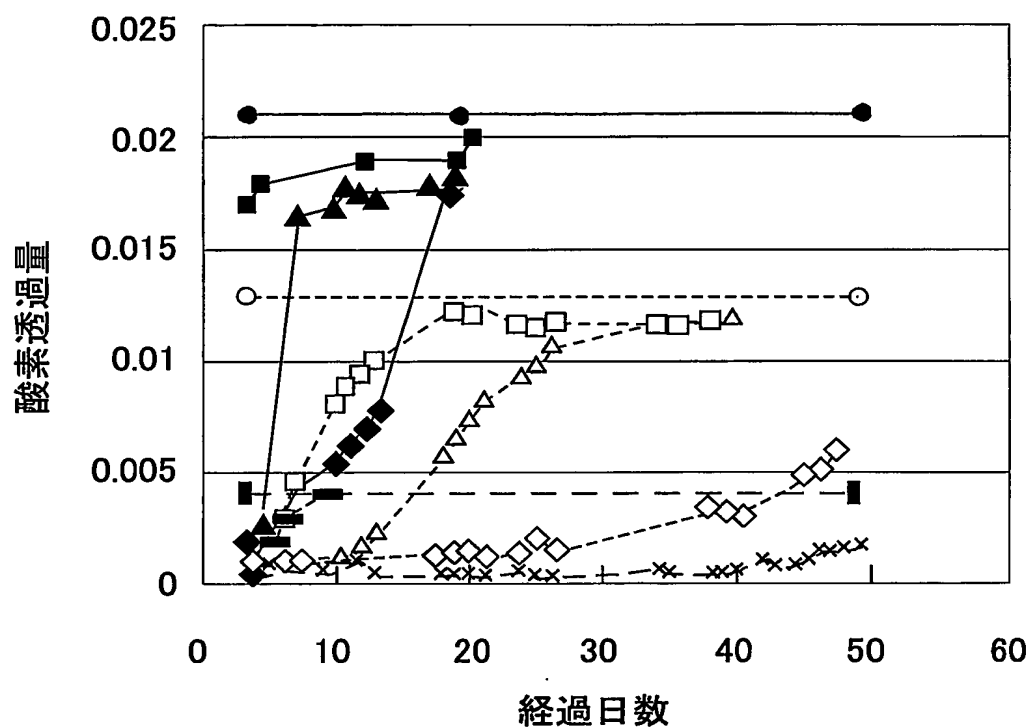
1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03942

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B65D65/02, B65D81/24, B65D1/00, B65D23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B65D65/02, B65D81/24, B65D1/00, B65D23/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-97342 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0006], [0014], [0016], [0023], [0025], [0030] (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-48182 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 February, 2001 (20.02.01), Par. Nos. [0017], [0028], [0042] to [0046] (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-31759 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 February, 2001 (06.02.01), Par. No. [0026] (Family: none).	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 May, 2003 (13.05.03)Date of mailing of the international search report  
27 May, 2003 (27.05.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03942

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/003521 A1 (CRYOVAC, INC.), 18 January, 2001 (18.01.01), Page 12, lines 6 to 14 & US 6255248 B1 & JP 2003-504042 A2	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> B65D 65/02, B65D 81/24, B65D 1/00, B65D 23/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> B65D 65/02, B65D 81/24, B65D 1/00, B65D 23/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-97342 A (昭和電工株式会社) 2001.04.10, [0006], [0014], [0016], [0023], [0025], [0030], (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-48182 A (昭和電工株式会社) 2001.02.20, [0017], [0028], [0042] - [0046], (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.05.03		国際調査報告の発送日 27.05.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 石田 宏之  3N 9258 電話番号 03-3581-1101 内線 6259

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-31759 A (昭和電工株式会社) 2001.02.06, [0026], (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 01/003521 A1 (CRYOVAC, INC) 2001.01.18, 第12頁第6-14行, & US 6255248 B1 & JP 2003-504042 A2	1-10